

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-232204

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)11月18日

B 01 D 13/00

B-8014-4D

A 61 M 1/16

6675-4C

B 01 D 13/04

Q-8314-4D

審査請求 未請求 発明の数 3 (全 15 頁)

⑭ 発明の名称 複合中空糸分離膜、その製造法およびその用途

⑮ 特 願 昭59-88189

⑯ 出 願 昭59(1984)4月30日

⑰ 発 明 者 大 森 修 三 倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内  
 ⑰ 発 明 者 川 井 収 治 倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内  
 ⑰ 発 明 者 岡 本 健 彦 倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内  
 ⑰ 発 明 者 三 垣 孝 夫 倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内  
 ⑱ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 倉敷市酒津1621番地  
 ⑲ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

複合中空糸分離膜、その製造法およびその用途

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 選択分離層、極微細多孔層および多孔層の3層から構成され、中空糸の内面側から順に該選択分離層、該極微細多孔層および該多孔層が配列されており、

該選択分離層は該極微細多孔層内に侵入することなく、該極微細多孔層上に形成され、非多孔性のちみつ構造を有し、該層の平均厚さは0.01~2 $\mu$ であり、かつ厚みの変動率が25%以下であり、

該極微細多孔層は24000倍の走査型電子顕微鏡写真では孔の存在を確認できない表面を有するが、該選択分離層よりも少なくとも10倍の流体透過性を有し、かつ該層の厚さは0.08 $\mu$ 以下であり、そして

該多孔層は巨大空胞を除いて孔径0.1~1 $\mu$

(1)

の孔から構成された、60%以上の空孔率を有するスポンジ構造であり、該層の厚さが10~500 $\mu$ である複合中空糸分離膜。

- (2) 該極微細多孔層および多孔層が実質的に芳香族ポリスルホンよりなる層である特許請求の範囲第1項記載の複合中空糸分離膜。

- (3) 該選択分離層が三次元架橋されたポリオルガノシロキサン系ポリマーよりなる層である特許請求の範囲第1項記載の複合中空糸分離膜。

- (4) 中空糸の極微細多孔層および多孔層を形成するマトリックスポリマーと中空糸形成後抽出除去されることが可能な細孔形成用ポリマーとを100:25~100:200の割合(重量比)で溶媒に溶解した溶液を環状ノズルより吐出し、かつ内面を早く凝固させることによつて少なくとも内表面は非多孔平滑である中空糸を形成し、しかる後、選択分離層を形成するポリマーを溶媒に溶解した溶液を該中空糸芯部に供給して、該中空糸の内表面に接触させ、ついで過剰の液を除去したのち、該中空糸芯部に気体を通過させ

(2)

ることによつて該中空糸の内表面上に平均厚さが $0.01 \sim 2 \mu$ であり、厚さの変動率が25%以下の非多孔性のちみつな選択分離層を形成し、さらに該選択分離層を有する中空糸を該マトリックスポリマーには非溶媒で、かつ該細孔形成用ポリマーには良溶媒である溶媒と接触させて、該細孔形成用ポリマーを抽出除去することにより、該選択分離層を有する中空糸に24000倍の走査型電子顕微鏡写真では孔の存在を確認できない表面を有するが、該選択分離層よりも少なくとも10倍の流体透過性を有する、厚さ $0.08 \mu$ 以下の極微細多孔層および巨大空胞を除いて孔径 $0.1 \sim 1 \mu$ の孔から構成され、50%以上の空孔率を有する厚さ $10 \sim 500 \mu$ の多孔層を形成することからなる複合中空糸分離膜の製造法。

- (6) 該マトリックスポリマーが芳香族ポリスルホンであり、該細孔形成用ポリマーがポリビニルピロリドンである特許請求の範囲第4項記載の複合中空糸分離膜の製造法。

(3)

有するスポンジ構造であり、かつ厚さが $10 \sim 500 \mu$ である複合中空糸分離膜で構成された人工肺。

- (9) 該複合中空糸分離膜の選択分離層が該極微細多孔層内に侵入することなく、該極微細多孔層上に形成された厚さ変動率25%以下の選択分離層である特許請求の範囲第8項記載の人工肺。
- (10) 該極微細多孔層および多孔層が実質的に芳香族ポリスルホンよりなる層である特許請求の範囲第8項記載の人工肺。
- (11) 該選択分離層が三次元架橋されたポリオルガノシロキサン系ポリマーよりなる層である特許請求の範囲第8項記載の人工肺。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (技術分野)

本発明は新規な構造を有することによつて、選択的分離性と透過速度の優れた複合中空糸分離膜、その製造法およびその用途に関する。

#### (従来技術およびその問題点)

近年、酸素富化膜等の気体分離膜、逆浸透膜、

(5)

(6) 該細孔形成ポリマーの抽出除去に用いられる溶媒がメタノールまたはエタノールである特許請求の範囲第5項記載の複合中空糸分離膜の製造法。

(7) 該選択分離層を形成するポリマーを溶媒に溶解した液がポリオルガノシロキサン系プレポリマーまたはオリゴマーと架橋触媒を含有する溶液であり、該中空糸の内表面に該選択分離層が形成されたのち架橋処理が行なわれる特許請求の範囲第5項記載の複合中空糸分離膜の製造法。

(8) 内面側より順に選択分離層、極微細多孔層および多孔層が形成された、上記3層を有する複合中空糸であつて、該選択分離層は平均厚さが $0.01 \sim 5 \mu$ の非多孔性ちみつ層であり、該極微細多孔層は24000倍の走査型電子顕微鏡写真では孔の存在を確認できない表面を有するが、該選択分離層よりも少なくとも10倍の流体透過性を有し、かつ厚さが $0.08 \mu$ 以下であり、そして該多孔層は巨大空胞を除いて孔径 $0.1 \sim 1 \mu$ の孔から構成された、50%以上の空孔率を

(4)

および膜型人工肺等に用いるための選択的分離性と高流量透過性にすぐれた分離膜を作成する目的で、多孔質体表面に特定の対象物質に対して高選択分離透過性を有する高分子を均一な薄膜状に形成させた複合分離膜およびその製造法が数多く提案されている。

従来の複合膜は、選択分離層成分が多孔性支持体表面の微細孔内へ浸透しているために、かなり厚い浸透層を有している。その様に厚い浸透層のゆえに透過流量が極めて小さいものであつた。

例えば、特開昭53-86684(英国特許公開7707583号)に於いて芳香族ポリスルホンの多孔性中空糸を、ポリジメチルシロキサンとその1/4量の硬化剤をローベンタンに溶解した溶液に浸漬し、その後加熱乾燥する事により、ポリジメチルシロキサンを硬化重合させてシリコンゴムと成し、それにより芳香族ポリスルホン多孔性中空糸の外表面にシリコンゴム薄膜をコーティングした気体分離用複合分離膜を得ている。しかしながら、この複合分離膜にあつてはコーティングされ

(6)

たシリコーンゴムが多孔性基材表面の細孔中に極めて厚く侵入しており、従つて、例えば酸素富化膜として使用した場合の透過性能は約  $10^3 \text{ ml}/24 \text{ HRS} \cdot \text{m}^2 \cdot \frac{\text{cm}}{\text{cm}^2}$  と極めて小さく、実用に供する為には約 100 倍ほど透過速度を向上させなければならないものである。

取いはまた、選択分離層形成成分が微細孔内へ容易に侵入する為微細孔を有する表面を完全に被覆することが困難にならざるを得ず、この様に被覆の不完全な箇所はつまりピンホールとなり、この様にピンホールを有する複合分離膜においては選択分離層の本来の分離性能を得ることは不可能になる。

この点の改良に関し、特公昭 56-25451 においては、多孔性支持体の微多孔部分に、液体を含浸させて、多孔性支持体の表面を暫時、非多孔性平滑面にした後、その表面に、選択分離層を形成し、しかる後、微多孔に含浸させた液体を除去することにより得られる、多孔性支持体の微多孔内部に浸透層のない複合膜構造を開示している

(7)

透過性重合体フィルム自体の流体透過性は、充分大きくとも、全体としての 2 層構造複合膜全体では流体透過性は小さくならざるを得ず、まだ透過速度の点で実用的には不満足なものである。

このような複合分離膜の形態に関しては、大別して 2 種類ある。その 1 つは、平膜状多孔性支持体の上に選択分離層を形成させた平膜状複合分離膜であるが、平膜状複合分離膜の場合にはモジュール化の際単位体積当りの有効膜面積を大きくは取り得ず、従つて分離システムが大型化せざるを得ないという本質的な問題を有している。この解決策として考えられたのが、中空糸膜状多孔質支持体の表面に選択分離層を形成させた複合中空糸分離膜であるが、この場合には前記の平膜状複合分離膜に比較して、モジュール化の際単位体積当りの有効膜面積を 10 倍～100 倍大きく取り得るとされており、従つてそれに相当して小型でコンパクトな分離システムの開発が可能になるという極めて優れた利点を有しているのは明らかである。

(9)

が、しかしながら、含浸液により、選択分離層を形成すべき支持体の表面がかなり一度は濡れてしまい為、従つて、得られた複合膜の多孔性膜状基材と、選択分離層の間の密着度は、まだ十分に完全ではあり得ず、従つて、取り扱い中に、選択分離層が基材からハクリするという危険性、及びその結果として選択分離層の破損が起き得る危険性を、根本的に解決し得るものではない。

また、特公昭 48-17589 は微粉状細孔形成剤を使用することによる均質な多孔質基体と、その表面に、浸透層なく形成された、選択透過性の、薄い重合体フィルムより成る、2 層構造の複合選択透過膜構造を開示している。しかしながら、この選択透過膜においては均質な多孔質基体の微細孔の大きさは、特公昭 48-17589 のモデル図より明らかなように表面においても、内部においても、等しく、約  $100 \text{ \AA}$  と極めて小さい為、多孔質基体それ自体の流体透過抵抗が極めて大きく、いくら選択透過性重合体フィルムが多孔質基体表面へ浸透層なく、薄く形成されていて、その選択

(8)

(発明の目的)

したがつて、本発明の目的は非常に薄い選択分離層を有し、しかも選択分離層にはピンホールのような欠点がない高透過性の複合中空糸分離膜を提供することである。

また、本発明の別の目的は使用中に選択分離層が破損しにくく取り扱い易く、かつ耐圧性に優れた複合中空糸分離膜を提供することである。

さらにまた、本発明の別の目的は酸素富化膜および人工肺用の膜として有用な複合中空糸分離膜を提供することである。

さらに、また本発明の別の目的は複合中空糸分離膜からなる人工肺を提供することである。

(発明の構成および効果)

かかる本発明の目的は、選択分離層、極微細多孔層および多孔層の 3 層から構成され、中空糸の内面側から順に該選択分離層、該極微細多孔層および該多孔層が配列されており、

該選択分離層は該極微細多孔層内に侵入することなく、該極微細多孔層上に形成され、非多孔性

00

のちみつ構造を有し、該層の平均厚さは  $0.01 \sim 2 \mu$  であり、かつ厚みの変動率が 25 % 以下であり、

該極微細多孔層は 24000 倍の走査型電子顕微鏡写真では孔の存在を確認できない表面を有するが、該選択分離層よりも少なくとも 10 倍の流体透過性を有し、かつ該層の厚さは  $0.08 \mu$  以下であり、そして

該多孔層は巨大空胞を除いて孔径  $0.1 \sim 1 \mu$  の孔から構成された、50 % 以上の空孔率を有するスポンジ構造であり、該層の厚さが  $10 \sim 500 \mu$  である複合中空糸分離膜を得ることによつて達成される。

本発明の複合中空糸分離膜の特徴とするところは、選択分離層、極微細多孔層および多孔層の 3 層から構成され、中空糸の内面側から順に選択分離層、極微細多孔層および多孔層が配列され、かつそれぞれの層が以下述べるような構造を有することである。

まず、本発明の複合中空糸分離膜においては選択分離層が内面に形成されていることである。従

### (1)

が 25 % 以下でなければならない。この平均厚み及びその変動率は少なくとも 25 箇所を、走査型電顕により観察することにより求められる。厚さが  $2 \mu$  を超える場合には透過量が小さいものになり不適切である。一方、 $0.01 \mu$  より薄い場合には選択分離層自体の強度が小さくなりすぎ取り扱い中に容易に破損してピンホールを生ずる危険性が大であり、好ましくない。操作性に優れた高流量透過性の複合中空糸分離膜である為には厚みが  $0.05 \sim 0.8 \mu$  の範囲にあることがより望ましい。

更にまた、従来の複合中空糸分離膜にあつては、選択分離層は極めて厚みむらの多い構造であるのが普通である。

例えば、本発明者が先に出願した特願昭 56 - 137282 の実施例(1)に依つて得られる多孔性中空糸膜状基材の外表面に形成されたシリコンゴム薄膜の厚みむらについてみると、後述の比較例における第 2 表に示すように

$$\text{変動率} = \frac{\sigma}{\bar{x}} = 0.266$$

03

来の複合中空糸分離膜では一般的に選択分離層が該中空糸の外表面に形成されていた。その様な複合中空糸分離膜を実際に使用するに際し相互の複合中空糸が外表面において接触する等により選択分離層がハクリする、或いは破損する等種々の損傷を受け易いとか、極めて取扱い性が困難であるとかの不利益を生ずるのは明らかである。

本発明では、多孔性中空糸膜基材内面に選択分離層を有するので、上述のような欠点を有していないのである。

以下、本発明の複合中空糸分離膜を構成する 3 層について順を追つて説明する。

### (1) 選択分離層

本発明においては、選択分離層は、非多孔性のちみつ構造を有し、選択分離層構成ポリマーが極微細多孔層、さらには多孔層に、実質的に侵入しないように形成されていることが重要であり、この浸透層の有無は、走査型電顕の観察にて確認し得る。また、その平均厚みは、 $0.1 \sim 2 \mu$  の範囲にあることが必要であり、かつまた厚みの変動率

### (2)

と極めて大きい。

この様に、厚みむらが大きいと例えば酸蒸気富化膜として実際に使用する際には、通常加圧操作あるいは減圧操作を行う必要があるが、その際より膜厚の薄い部分が集中的に応力を受けて容易に破損し、所定の濃縮性能を発揮し得ない。従つて、厚みむらは小さくなければならない。

本発明の複合中空糸分離膜の構造上の特徴の 1 つは、内表面に形成された高分子薄膜の厚みむらが極めて少いという点であり、この為いかなる加圧操作、あるいは減圧操作を受けようとも応力が特定箇所へ集中するということがなく、従つて操作時に高分子薄膜が破損するという前記の様な欠点を完全に解決し得る優れた形態である。

この厚みむらに関しては、走査電顕で内表面の少なくとも 25 箇所の厚みを詳細に観察することにより容易に測定できるが、本発明にあつてはその 25 箇所の厚みの平均値 ( $\bar{x}$ ) に対する標準偏差 ( $\sigma$ ) の比 (変動率) が

04

$$\text{変動率} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \leq 0.25$$

より好ましくは

$$\text{変動率} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \leq 0.20$$

であり、極めて厚みむらの少ないものである。

かかる選択分離層を形成するポリマーとしては、複合中空系の分離目的に従い、ポリジメチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等のポリオルガノシロキサン類、及びポリ-4-メチルペンテン-1、ポリテトラフルオロエチレン、フルフリルアルコール樹脂、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、ポリ-4-ビニルピリジン等々種々の高選択分離透過性を有する高分子を用い得るが、例えば複合中空系分離膜が特に酸素富化膜及び人工肺の場合には、ポリシロキサン系ポリマーが酸素透過速度定数があらゆるポリマーの中で最も大であるという意味で適したポリマーである。

更に、この様な鎖状ポリオルガノシロキサンを架橋触媒にて3次元架橋して強度物性及び耐溶剤

(15)

性、望ましい訳であるが、しかしながら、あまりに密になりすぎるとはかえって流体透過の際の抵抗になり望ましくない。またその意味で、極微細多孔層自体の流体透過性は選択分離層のそのの少くとも10倍が必要であり、またその厚みも0.08 $\mu$ 以下と、薄くなくてはならぬ。

更に、極微細多孔層に隣接する多孔層に関しては、特別な巨大空胞を除いて、主として0.1~1 $\mu$ の大きさの孔の集積より成るスポンジ構造より成り、空孔率が50%以上でその厚みは10 $\mu$ ~500 $\mu$ でなければならぬ。そしてこの様な構造的特徴は、走査型電顕にて容易に確認出来る。スポンジ構造の孔サイズが0.1 $\mu$ より小さい場合には、多孔層自体の流体透過抵抗が大きくなりすぎ望ましくない。逆にスポンジ構造の孔サイズが1 $\mu$ より大きい場合には、実用時の耐圧性が低下し、複合膜の支持体としての役割を果たさなくなる。空孔率に関しても例えば含水率の測定により求められるが、この値が50%より小さい場合は、流体透過抵抗が大きくなり望ましくない。厚みに関

(16)

性を向上させたシリコンゴムは、鎖状ポリオルガノシロキサンより成る選択分離層よりも、その強度物性が更に向上している為により薄膜化し得るという大きな長所を有しており、本発明の目的用途の主たる1つである酸素富化膜用としては最も適したものである。

#### (II) 極微細多孔層および多孔層

次に、選択分離層に隣接する極微細多孔層に関しては、その表面には、24000倍の走査型電顕写真でも、孔の存在は確認できない程の極めて超微細の多孔構造層であることが必要である。そして、極微細多孔層自体の流体透過性は選択分離層の流体透過性の少くとも10倍であり、かつその厚みは0.08 $\mu$ 以下でなければならぬ。極微細多孔層の表面の孔サイズが、24000倍の走査型電顕写真で、確認できる程度以上の大きさの場合には、実用時に例えば加圧操作を受けた場合極めて薄く形成された選択分離層が破損してピンホールを生じる可能性が増大し、望ましくない。従つて、極微細多孔層の表面の孔サイズは小さければ小さい

(17)

しては、10 $\mu$ より薄い場合は、複合膜全体としての強度が小さくなり実用性に劣る。500 $\mu$ より大きい場合は、かなり太い複合中空系になり、従つて、コンパクトな分離膜モジュールを作成し難くなり好ましくない。

選択分離層の支持体としての、これら極微細多孔層、及び多孔層を形成すべき素材としては、支持体としての力学的強度物性を有すれば充分であるので、この意味で、例えばポリビニルアルコール、芳香族ポリスルホン、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン等広汎な高分子物質が使用可能であるし、それらの中、相容性の有るものを種々混合して使用することも又可能である。とりわけ、中空系成型性に優れた耐熱性も良好である等種々の利点を有する芳香族ポリスルホンが特に望ましいものである。

以上述べたような3層構造を有する本発明の複合中空系分離膜にあつては、前述の特公昭48-17589号に開示された2層構造の複合膜とは異なり、選択分離層が、24000倍の走査電顕写真

(18)

でも、孔の存在が確認できない程の極微細多孔層の上に、形成されている為、使用時に加圧操作等を行なつても選択分離層が破損して、ピンホールを生ずるといふことも全くない。そして、極微細多孔層の厚みは  $0.08 \mu$  以下と極めて薄く、従つて極微細多孔層自体の流体透過抵抗は充分小さいものである。さらに、支持多孔層の孔サイズが、 $0.1 \sim 1 \mu$  のかなり大きいスポンジ構造でありかつ空孔率も50%以上と大きく従つて、支持多孔層自体の流体透過性も充分大きいという利点を有する。従つて、3層構造複合中空糸膜全体としても、流体透過速度は優れて大きく、かつ、耐圧性等の実用性にも優れている。

次に本発明の複合中空糸分離膜の製造法について述べる。本発明の特徴とするところは、微細孔を形成し得る細孔形成用ポリマーを、最初から多孔性中空糸膜状基材を形成すべきマトリックスポリマーと相互に相溶させた形で特に内面が非多孔性の中空糸膜状物に成形し、この非多孔性中空糸膜状物の非多孔性内表面に特定の物質に対して高

(1)

る。

微細孔を形成すべきポリマーについては、多孔性中空糸膜状基材を形成すべきマトリックスポリマーと相容性が充分に高く、混合成形可能なポリマーであれば特に制限を受けることなく使用し得る。とりわけ芳香族ポリスルホンとポリビニルピロリドンの組合せの場合が相容性が極めて良好であり、従つてポリビニルピロリドンの抽出により形成される細孔の大きさが極めて微細なものであり、選択分離層の支持体として実に好適なものである。

また細孔形成用ポリマーとして、上記以外にポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドも使用可能なものである。

本発明において重要なことは、微細孔を形成すべき細孔形成用ポリマーと多孔質中空糸膜状基材を形成すべきマトリックスポリマーとの相容性が極めて優れていることであり、このことにより後で細孔形成用ポリマーを抽出除去したときに、中空糸基材が微細な孔からなる多孔体とすることが

(2)

選択分離透過性を有する高分子成分を、例えば溶液状態にて塗布することにある。かくすることにより、内表面が細孔の存在しない平滑面である為細孔内への侵入ということも当然あり得ずその結果、従来の中空糸複合膜を作成する方法においては到底到達し得なかつた程の極めて超薄膜の選択分離層を、ピンホールを全く生ずることなく形成する事が可能である。そして、その後細孔形成用ポリマーを抽出除去することにより、中空糸基材を多孔化させ、複合中空糸分離膜が得られる。以下、本発明の複合中空糸分離膜の製法を順を追つて述べる。

#### (1) 非多孔性中空糸基材の製造

本発明の複合中空糸分離膜を得るためにはマトリックスポリマーと細孔形成用ポリマーとを両者に対して相溶性の高い共通溶媒を用いて均一に混合した後、中空糸膜状物に成形し、しかる後この共通溶媒を取り去り、結果としてマトリックスポリマーと細孔形成用ポリマーとが極めて均一に混合された非多孔性中空糸膜状基材を得ることであ

(3)

できる。

もし、相溶性のよくない場合には多孔性支持体の後から形成される細孔がかなり大きくなる。この場合には、せつかく形成した高分子薄膜状選択分離層をその内表面に有する複合分離膜を実用に供した場合、例えば酸素富化膜の如き気体分離膜の場合にあつては加圧あるいは減圧操作を適用するのが普通であり、その様な加圧操作時、あるいは減圧操作時にせつかく形成した選択分離層が破損し、本来期待されるべき分離性能を発揮し得なくなるという事態を招来し易い。従つて、せつかく多孔質基材内表面の微細孔に侵入することがない様に、極めて薄く形成されたピンホールのない選択分離層を有する複合中空糸分離膜が実用に供され、例えば加圧操作及び減圧操作を受けても全く膜破損をおこさず、期待される本来の分離性能を発揮する為には、例えば抽出により後から形成される微細孔はその大きさにおいて充分に小さいものである事が必須であり、従つてこの為には多孔質中空糸膜状基材を形成すべきマトリックスポリ

(4)

マーと充分に相容性の良好な細孔形成用ポリマーを微細孔形成剤として選択するのが肝要である。

本発明において、マトリックスポリマーと細孔形成用ポリマーの比率に関しては、重量比で100 : 25 から100 : 200が望ましく、更に100 : 50 から100 : 100の範囲にあるのが好適である。マトリックスポリマーに対する細孔形成用ポリマーの比率が100 : 25より小さい時には、細孔形成用ポリマーを除去して得られる微細孔の数が少く、従つてこれを用いて得られる複合中空糸分離膜の透過量が小さいものになり実用性に劣る。一方、マトリックスポリマーに対する細孔形成用ポリマーの比率が100 : 200より大きい時には、細孔形成用ポリマーを除去して得られる微細孔の数が極めて多くなりすぎ、従つてこれを用いて得られる複合中空糸分離膜の透過量においては充分、大きくて実用性の高いものであるが、しかしながら多孔性部分の割合が極めて大きくなりすぎて、マトリックスポリマーが形成する多孔性中空糸膜状基材の相対的な強度が低下し、選択分離層の強

(2)

多孔性中空糸膜状基材が得られる。

本発明においては、この紡糸原液を環状構造ノズルより凝固浴中へ吐出成形するに際し、内面を早く凝固させるのが重要で、このため中空糸内面に内面凝固剤として、特に水または水を主成分とする凝固剤を注入しながら吐出成形するのが好ましい。内面凝固剤として例えば、ジメチルホルムアミド水溶液（ジメチルホルムアミドが50重量%以上）をとくに50℃以上の高温で用いる場合には、内面の凝固がおそく、得られた中空糸基材から細孔形成用ポリマーを抽出後において、内面の孔が大きくなり、本発明の極微細多孔層が得にくくなり、適切でない。

## (II) 選択分離層の形成

この様にして得られた非多孔性中空糸膜状基材の非多孔性内表面に、特定の物質に対して、高選択分離透過性を有する高分子成分を薄膜状に作成する。

高分子薄膜成分としては、既に述べた様に複合中空糸の分離目的に従い、ポリオルガノシロキサン

(2)

皮支持体としての役割を充分にはたし得なくなり、不適切である。

前述のようにマトリックスポリマーと細孔形成用ポリマーを選択し、所定割合に混合し、両者の共通溶媒に溶解して紡糸原液を作成する。この紡糸原液を環状ノズルより凝固浴中へ吐出成形して非多孔性の中空糸を得ることができる。

一例として、ポリビニルピロリドン、或いはポリエチレングリコールを細孔形成用ポリマーとして選んだ場合、これらは例えばジメチルホルムアミド等を溶媒に選ぶことにより、容易に芳香族ポリスルホンと極めて良好に均一に相容し、この均一相容紡糸原液を内面に、常温の水を注入しながら環状ノズルより水凝固浴中へ吐出し中空糸膜状物に成形後、共通溶媒であるジメチルホルムアミド等を取り去つてやると、結果として微細孔形成用ポリマーとしてのポリビニルピロリドン、或いはポリエチレングリコールと多孔性中空糸膜状基材を形成すべきマトリックスポリマーとしての芳香族ポリスルホンとが極めて均一に混合された非

(2)

ン類、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリテトラフルオロエチレン、フルフルリアルコール樹脂、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、ポリ-4-ビニルピリジン等々、種々の高選択分離透過性を有する高分子を用い得るが、例えば複合中空糸分離膜が特に酸素富化膜の場合には、酸素透過速度定数が最も大きいという意味で、ポリオルガノシロキサンが適しているし、更にまた強度物性が一層向上しているという点において、この様な鎖状ポリオルガノシロキサンを架橋触媒にて、3次元架橋したシリコンゴムが最も望ましいものである。これらのポリマーは通常適当な溶媒に溶解して用いられるが用いる混合溶液の濃度に関しては1~50重量%、好ましくは3~30重量%である。あまりに低濃度になりすぎると、ピンホールの発生を招来し易く好ましくない。逆にあまりに高濃度の場合には、形成される薄膜の厚みが概して大になり勝ちであり透過流量の低下を招き望ましくない。

本発明の複合分離膜においては、多孔性中空糸

(2)



の内表面に形成された選択分離層が極めて薄くかつその厚みむらが極めて少く、均一な厚みを有するという点が重要である。

本発明者は、この点について種々検討した結果、全く意外にも、例えば架橋触媒を含むポリシロキサン系プレポリマー溶液を該中空糸基材の内表面に供給し、自然滴下させて液抜きを行い、その後該中空糸の内表面に気体を通過させ、しかる後架橋処理を施して中空糸内表面に3次元架橋シリコンゴム薄膜を形成させることにより、該薄膜の厚みむらの変動率が

$$\text{変動率} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \leq 0.25$$

更に望ましくは、

$$\text{変動率} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \leq 0.20$$

と極めて少く、均一に形成されていることが判明した。

この中空糸内表面に気体を通過させた時に起こる現象については、その機構は明確ではないが、選択分離層を形成すべきコート原液の通液後、気

図

中空糸の入口端面に近接した金アミの目の中に保持されたコート原液が、非常に効率よく濃縮されながら中空糸内表面へ供給される為か、上記の、コート原液の通液と、それに引続いての気体の通過という工程を、何回も、繰り返す際に、その繰り返し回数を効率よく低減し得る。もちろん上記の100メッシュ程度の金アミの設置は1例であり、中空糸の入口端面近くにて、コート原液を保持し得る、液溜め機構であれば、その種類に何ら制限はない。

そして、この用いるべき気体としては、種々の観点より空気を用いるのが有利であり、0.1～50 m/secの線速度で1 sec以上通過させれば良い。

0.1 m/sec以下の低速の場合には厚みむらを低減する効果が少い。逆に50 m/sec以上の極めて高速の場合には、内表面に供給された混合溶液が吹き飛ばされてしまい、逆にまた厚みむらを招来するので望ましくない。時間に関しては、1回あたり1 sec以上行えば充分である。

なお、上述のような選択分離層形成のためのコ

図

体を通過させると、コート原液中の揮発性溶剤が気体通過に伴い蒸発することによるコート原液の濃縮化作用と、一方、コート原液が気体の通過に伴い、ぬぐい取られる作用とが複雑に関連し合ったものと思われる。

しかしながら、この様な、極めて厚みムラの少ない均一な薄膜の形成は、従来の技術では、とうてい達し得なかつたものであり、上記の本発明により、そしてとりわけ、コート原液の中空糸内面への通液後、気体を通過させる、という工程の発見により、初めて可能になつたものである。そして、中空糸内表面へのコート原液の通液と、それに引続いての気体の通過という工程を2回以上、何回も繰り返すのが、特に、厚みムラの少ない選択分離層を得るに際し有効である。また、コート原液をその内面に通液するに際し、中空糸のコート原液の入口端面に近接して、例えば100メッシュ程度の金アミを設置すると、コート原液通液後に、その金アミの細かい目の中に、コート原液が、大量に保持され、しかる後、気体を通過させると、中

図

ーテイング操作は中空糸をたばねてモジュールを形成してから行なつてもよく、モジュール形成前の中空糸に対して行なつてもよい。

#### (iii) 細孔形成用ポリマーの抽出

上述のように選択分離層を形成した後、中空糸の外表面を例えば水或いはエタノール、メタノールと接触させることにより、容易に細孔形成用ポリマーであるポリビニルピロリドン或いはポリエチレングリコールを抽出除去することができる。

抽出除去方法に関しては、水抽出が最も簡易であり、その意味でポリビニルピロリドン、或いはポリエチレングリコール等の水溶性高分子を細孔形成用ポリマーとして使用すると、水による抽出が可能であり便利である。しかしながら短時間に抽出しようとする場合には、通常沸騰水の如き熱水にて抽出しなければならず、その抽出時にせつかく形成した選択分離層が抽出水の対流等により破壊したり、あるいははくりしたりする危険性がある。この危険性を回避する為には、例えば60℃ぐらいの割と低温でも、充分な抽出速度を有す

図

るエタノールとかメタノールを抽出溶媒として使用するのが望ましい。もちろん、抽出溶媒を選択する場合、マトリックスポリマー、及び内表面の選択分離層部分を溶解しない抽出溶媒を用いねばならぬ事は言うまでもない。その結果として、流体透過性は、選択分離層よりも少くとも10倍大きい、その表面には、24000倍の走査型電顕写真でも、孔の存在が確認できない程、ちみつなかつ厚みが0.08 $\mu$ 以下と極めて薄い。極微細多孔層と、それに隣接する、巨大空胞を除いて、0.1 $\sim$ 1 $\mu$ のスポンジ構造よりなり、空孔率が50%以上で、その厚みが10 $\sim$ 500 $\mu$ である多孔層とより成る、多孔性中空糸基材が形成される。

本発明により得られる複合中空糸分離膜の用途に関しては、選択分離層を形成する高分子成分の分離性能に応じて酸素富化膜等の種々の気体分離膜に適用できるのはもちろんの事、その他逆浸透膜等、種々の広汎な分離用途に使用し得るものである。

本発明者は、上記複合中空糸分離膜の用途に関

33

上記の、極微細多孔層の存在を欠いた、つまり選択分離層と、多孔層の2層より構成される従来の複合中空糸膜型人工肺にあつては(特開昭52-15483号、特開昭54-160098号参照)、選択分離層を形成すべき多孔層の表面が、微視的に見た場合どうしても、凹凸のある、極めて平滑とは言い難い面である為その上に形成される選択分離層が、どうしても、その厚みにおいて、厚い層になりがちであり、また、厚みむらも生じ易い。

人工肺に用いられる複合中空糸分離膜においては、選択分離層は平均厚さが0.01 $\sim$ 5 $\mu$ の非多孔ちみつ層であればよく、酸素富化膜として用いられる場合ほどの緻密さは要求されない。しかし、厚さが0.01 $\mu$ 以下の場合には、選択分離層が余りに薄くなりすぎて、破損し易く、実用性に乏しい。5 $\mu$ より厚い場合には、ガス交換速度に劣り、これも又、実用的でない。また選択分離層に厚みムラのある場合は、より薄い部分に応力が集中し易く、選択分離層の破損を生じ易い。したがつて、厚さ斑の少ない方が望ましく、前述の変動率が

33

し、更に鋭意検討を行つた結果、本発明の複合中空糸分離膜は膜型人工肺として、特に優れた用途適性を有していることを見出した。そして、膜型人工肺としては、内面側より、酸素ガス透過性能、および炭酸ガス透過性能に優れた選択分離層、極微細多孔層、多孔層の順に、3層より構成される複合中空糸であることが肝要であり、とりわけ、その表面には24000倍の走査型電顕写真でも、孔の存在は確認できないが、流体透過性は選択分離層より少くとも10倍であり、かつその厚みが0.08 $\mu$ 以下であるような、極微細多孔層の存在が、実用的に優れた膜型人工肺を得る為の必須不可欠の要件であることが認められた。すなわち、極微細多孔層がその表面には24000倍の走査型電顕写真でも、孔の存在は確認できない程の、微細多孔性ではありながらも、なおかつ、ち密な層である為、微視的に見た場合、凹凸のない極めて平滑な面である為、従つてその上に形成される選択分離層も、その厚みにおいて充分に薄く、なおかつ厚みムラも少ないものとなるのである。

34

25%以下であることが望ましい。そして、特にガス交換速度の大きい膜型人工肺が必要な場合には、選択分離層を構成するポリマー成分が極微細多孔層に侵入していないように選択分離層が形成されることが望ましい。かくすることによつて、選択分離層の厚みが、一層薄いものになり、従つて、一層、ガス交換速度の大きい、極めて優れた膜型人工肺を得ることが出来る。

本発明の、3層構造よりなる複合中空糸膜を用いて成る複合中空糸膜型人工肺の、極微細多孔層、及び多孔層の素材に関しては、これまでに述べて来たのと同じ理由により、芳香族ポリスルホンが、特に望ましいし、また選択分離層の素材に関しても、血液適合性に優れ、かつ酸素透過速度、及び炭酸ガス透過速度の極めて優れたポリオルガノシロキサン系ポリマーが望ましいし、とりわけ、3次元架橋されたポリオルガノシロキサン系ポリマーが、強度がより強いという意味で特に望ましいものである。また本発明の3層構造よりなる複合中空糸膜を多数束状にして用いて、例えば円筒状

34

の膜型人工肺モジュールを常法により容易に作製し得るし、この円筒状膜型人工肺モジュールを組み込んだ膜型人工肺システムを形成し得る。

かかる人工肺は次のようにして用いられる。まず患者の静脈より脱血された静脈血を貯溜する静脈リザーバーから、例えば血液ローラーポンプにて、多管式熱交換器を経由させて、温度を一定に調整した血液を、膜型人工肺モジュールの中空糸内面側に送入し、中空糸外表面側に接触循環されている酸素ガスとの間で（酸素ガス／炭酸ガス）の交換を行つて、所定の酸素ガスを移行増加せしめた血液を送血ラインにて患者の動脈へ返すことによつて人工肺としての機能が達成される。人工肺の他、上記のような機器が具備されて人工肺システムが形成される。また、円筒状膜型人工肺モジュールの、静脈血入口に、多管式熱交換器をも、一体取付けした複合型モジュールが、更に簡便であり実用的である。また上記以外の例えば再循環ラインの様な付帯設備を必要に応じ設置することは何ら差しつかえない。

(9)

その $\frac{1}{10}$ 量の硬化触媒をローベンタンに溶解して10重量%のシリコン溶液を調整した。この様に作成したシリコン溶液を、前述の非多孔性中空糸膜状基材200本を、束状にしたものの、各個の中空糸の内表面側に、約30 ml/minの供給速度で約3分間供給した。その後自然滴下にて、シリコン溶液の液抜きをした後空気を15 ml/minの流速で約1分間通過させた。この工程を10回繰り返した。この後、100℃×1 HRの架橋処理を行い、この後、60℃のエタノールに16時間浸漬して、ポリビニルピロリドンの抽出除去を行つた。この様な方法により、最終的に、芳香族ポリスルホンから形成された極微細多孔層と、それに隣接する多孔層より成る多孔性中空糸膜状基材と、その内表面に、内表面の極微細多孔層に実質的に浸透することがない様に、かつ該中空糸内表面の円周方向、及び繊維軸方向のいずれにおいても、極めて厚みむらがなく形成されたシリコンゴム薄膜の選択分り層とより成る複合中空糸分離膜を得た。

(10)

以下、本発明を実施例を以つて具体的に説明するが、実施例は本発明の一態様にすぎず、本発明は実施例のみに限定されるものではない。

〔実施例〕

## 実施例1

芳香族ポリスルホン（商品名：ユーデルポリスルホン；P-1700；ユニオン・カーバイド社製）100重量部と、ポリビニルピロリドン100重量部を、それらの共通溶媒であるジメチルホルムアミド500重量部に混合溶解して紡糸原液を作成した。この原液を環状ノズルより吐出し、中空部に水を供給することによつて中空糸状に成形し、紡糸後の中空糸を水浴中を通過させながらジメチルホルムアミドを取り除き、その後、乾燥する事により最終的に芳香族ポリスルホン100重量部と、ポリビニルピロリドン100重量部が極めて均一に混合された、外径800 $\mu$ 、内径500 $\mu$ 、膜厚150 $\mu$ の非多孔性中空糸状膜基材を得た。

一方、常温硬化型のシリコンゴム（商品名：シムボット184 W/o；ダウコーニング社製）と、

(11)

得られた複合中空糸分離膜の構造に関し、まず選択分離層部分に関し、内表面の25箇所を走査型顕微鏡により詳細観察した所、内表面上に形成されたシリコンゴム薄膜の厚みは、第1表に示す通りであつた。

得られた複合膜において、薄膜状選択分り層の平均厚みは $\bar{x} = 3300 \text{ \AA}$ であり、標準偏差は

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 576$$

であり、従つて標準偏差( $\sigma$ )の平均厚み( $\bar{x}$ )に対する比(変動率)は、

$$\text{変動率} = \frac{\sigma}{\bar{x}} = 0.175$$

と極めて厚みむらの少ない構造であり、かつシリコンゴム薄膜の選択分り層が中空糸基材の内表面の極微細多孔層に実質的に侵入していない、全く新規な形態であることが明瞭に観察された。

(12)

第 1 表

1	厚み( $x_1$ )(Å)	1	厚み( $x_1$ )(Å)	1	厚み( $x_1$ )(Å)
1	3200	11	3700	21	3400
2	4700	12	4100	22	3300
3	3400	13	3100	23	3600
4	3300	14	1500	24	3400
5	2600	15	3900	25	3500
6	3800	16	3300		
7	3000	17	2900		
8	3500	18	3600		
9	3400	19	3300		
10	2800	20	3200		

次に、得られた複合中空糸膜の内表面より、極微細多孔層を破壊しない様に注意しながら、シリコンゴム薄膜をはくりさせ、露出した極微細多孔層について、24000倍の走査型電顕観察を行った。得られた写真を第3図に示すが、24000倍で、孔は確認できない程、ち密な構造であり、かつその厚みは、同写真より約0.05 $\mu$ である。第3図に

(3)

なく、本来の分離性能を充分に発揮していることが明らかである。また酸素濃度約35 vol %の酸素富化空気透過流量も、約 $2 \times 10^9 \text{ ml}/24 \text{ HRS} \cdot \text{ft}^2 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ と優れて実用的であり、従つてこの様にして得られた複合中空糸分離膜は、酸素富化膜として極めて優れたものである。また、上記の内表面より、シリコンゴム薄膜をハクリさせたものについて、7 kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧に加圧した空気を供給した時の、空気透過量は $3 \times 10^{11} \text{ ml}/24 \text{ HRS} \cdot \text{ft}^2 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ であり、先述の富化空気透過量の1500倍であつた。ちなみにこの、内表面からシリコンゴム薄膜をハクリさせた、極微細多孔層と、多孔層の2層より成る中空糸基材の空気透過性に関しては、多孔層の方は、0.1~1 $\mu$ のスポンジ構造よりなり、かつ空孔率も76%と極めて大きく、つまり、空気透過抵抗は極めて小さく、極微細多孔層の空気透過抵抗に比して、無視できる。従つて、上記の $3 \times 10^{11} \text{ ml}/24 \text{ HRS} \cdot \text{ft}^2 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ という空気透過量は、極微細多孔層によつて律せられる空気透過量である。

(4)

は、同時に、多孔層の様子も合わせて示すが、0.1~1 $\mu$ の孔の集積体よりなるスポンジ構造であることが明瞭である。この多孔層部分の空孔率は含水率より76%と測定された。

次に得られた複合中空糸分離膜を、酸素富化膜として使用した場合の透過性能について詳細に述べる。

先に述べた内表面に平均3300Åのシリコンゴム薄膜の選択分離層を有する複合中空糸分離膜の内表面上に、7 kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧に加圧した空気を供給し、空気中の酸素とチツ素の選択分離を行わせた。透過ガスの組成をガスクロにて分析した所、酸素=約35 vol %、チツ素=約65 vol %であつた。この酸素濃縮度は、全くピンホールのないシリコンゴムフィルムに7 kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧の加圧空気を供給した場合の酸素濃縮度と全く一致し、この事実より、芳香族ポリスルホンより成る多孔性中空糸膜状基材の内表面に形成されたシリコンゴム薄膜は、全くピンホールの如き欠陥を有さず、また加圧時においても膜破損を生ずることも全く

(4)

## 比較例 1

実施例1と同様にして、芳香族ポリスルホン100重量部と、ポリビニルピロリドン100重量部が均一に混合された、外径800 $\mu$ 、内径500 $\mu$ 、膜厚150 $\mu$ の非多孔性中空糸膜状基材を得た。このものを、60℃のエタノールに16時間浸漬することにより、先ずポリビニルピロリドンの抽出除去を行うことにより、芳香族ポリスルホンより成る多孔性中空糸膜状基材を得た。このものの内表面を、24000倍の走査型電顕で観察した所、厚さ0.05 $\mu$ の極微細多孔層が観察されたが、孔の存在は確認できなかった。またそれに隣接する多孔層も明瞭に観察されたが先の実施例1に記載したのと実質的に同じ構造であつた。この様な多孔性中空糸基材の200本を束状にしたものの、各個の中空糸の内表面に、実施例1と同様に作成した10重量%のシリコン溶液を約30 ml/mlの供給速度で約3分間供給し、その後自然滴下にてシリコン溶液の液抜きをした後、空気を約15 m/secの流速で約1分間通過させた。この工程を

(4)

10回繰り返した。この後、100℃で1HRの架橋処理を行うことにより、複合中空糸分離膜を得た。

このものの内表面に7 kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧の加圧空気を供給して分離を行わせた所、透過ガスの組成に関しては、酸素=約35 vol%、窒素=約65 vol%であり、一応ピンホールのない複合中空糸分離膜が得られたものの、透過ガスの流量が約10<sup>3</sup> ml/24 HRS・m<sup>2</sup>・ $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ と極めて小さく、とうてい実用に耐え得ないものであつた。この中空糸複合膜の断面を走査電顕で観察した所、多孔性中空糸基材の内表面に極微細多孔層内、及び多孔層内へ約4μの極めて厚いシリコンゴムの侵入層が形成されているのが明らかに観察された。この4μという極めて厚い、細孔内へのシリコンゴムの侵入層の形成の為に、上記の様に得られる透過ガスの流量が極めて小さくならざるを得ず、従つて極めて実用性に乏しい複合中空糸膜にならざるを得なかつたと思われる。

一方、透過ガス流量を高める為には、シリコー

(43)

その1/2量の硬化触媒をローベンタンに溶解して30重量%のシリコン溶液を調整した。

この様に作成した30重量%のシリコン溶液に、前述の非多孔性中空糸状膜基材をその端部を封じて、中空糸の内側にシリコン溶液が侵入しない状態で10分間浸漬した後、100℃で60分間、熱風乾燥することにより非多孔性中空糸の外表面においてシルボット184 w/oを硬化重合させた。この後、再度30重量%のシリコン溶液に浸漬し、その後100℃で60分間、熱風乾燥することにより非多孔性中空糸の外表面において、芳香族ポリスルホン基材と強固に結合したかつピンホールのないシリコンゴム超薄膜を作成した。次にこの様にして得られた非多孔性複合中空糸の内側に、60℃のエタノールを通して内表面よりポリビニルピロリドン抽出除去することにより、最終的に芳香族ポリスルホンより成る多孔性中空糸状膜基材と、その外表面に形成されたシリコンゴム薄膜の選択分離層とより成る中空糸状複合分離膜を得た。このもののシリコンゴム

(45)

ンゴム侵入層の厚みを軽減してやれば良いと考えられ、その為には用いるシリコン溶液の濃度を下げてやれば良いと考えられたので、シリコン溶液の濃度を一桁下げて1重量%のシリコン溶液を用いて上記と全く同じ実験を行つた所、透過ガスの流量は約10<sup>3</sup> ml/24 HRS・m<sup>2</sup>・ $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ と極めて大きかつたにも関わらず、その組成をガスクロで分析した所、酸素=約21 vol%、窒素=約79 vol%と全く濃縮されておらず、つまりこの様な作成方法における複合中空糸分離膜に関しては、多孔性中空糸基材の内表面に形成されたシリコンゴム膜は極めて多くのピンホールを有しており、本来の分離性能を全く発揮し得ないものである。

比較例2

芳香族ポリスルホン100重量部と、ポリビニルピロリドン100重量部が均一に混合された、外径640μ、内径320μ、膜厚160μの非多孔性中空糸膜基材を得た。

一方、常温硬化型のシリコンゴム(商品名:シルボット184 w/o:ダウコーニング社製)と、

(46)

薄膜の厚みに関して、25箇所の厚みを走査型電顕で詳細観察したところ、第2表の結果を得た。

$$\text{平均厚み: } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{25} (x_i)}{25} = 5100 \text{ \AA},$$

$$\text{標準偏差: } \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{25} (x_i - \bar{x})^2}{25-1}} = 1355,$$

であり、従つて標準偏差( $\sigma$ )の平均厚み( $\bar{x}$ )に対する比(変動率)が

$$\text{変動率} = \frac{\sigma}{\bar{x}} = 0.266$$

と極めて大きく、また厚みむらの大きい構造のものであつた。

以下余白

(46)

第 2 表

	厚み( $x_1$ )(Å)		厚み( $x_2$ )(Å)		厚み( $x_3$ )(Å)
1	1800	11	7100	21	4100
2	4800	12	3100	22	5300
3	6100	13	4700	23	6300
4	5200	14	5200	24	4300
5	8100	15	5800	25	5000
6	3900	16	3800		
7	5600	17	4600		
8	6600	18	5100		
9	3600	19	6800		
10	5500	20	4800		

## 実施例 2

実施例 1 で得られた、内面に平均 3300 Å のシリコンゴム薄膜を有する外径 800 μ、内径 500 μ、膜厚 150 μ の複合中空糸分離膜の 150 本を、並行に束状に集束し、それを、酸素ガスの入り口と、出口を有する透明円筒状のポリカーボネート製容器に充<sup>てん</sup>し、その後、複合中空糸束の両端と、

(47)

た。酸素加された血液の溶血度は低く、微小血栓の発生も十分に低いレベルであり、本発明によるシリコンゴム薄膜を内表面に有する複合中空糸型人工肺は、長時間の使用に耐える優れた人工肺であつた。

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の複合中空糸分離膜のモデル図である。第 1 図において、1 は選択分離層、2 は極微細多孔層、3 は多孔層を示す。

第 2 図は本発明の複合中空糸分離膜の断面構造の一態様を示す 24000 倍の走査型電顕写真である。

第 3 図は本発明の複合中空糸分離膜の内面より選択分離層をはくりすることにより露出された極微細多孔層の一態様を示す 24000 倍の走査型電顕写真である。

第 4 図は第 3 図に示された極微細多孔層を真横から観察した 24000 倍の電顕写真である。

特許出願人 株式会社 クラレ

代理人 井根士 本多 昭

(48)

ポリカーボネート製円筒容器の端部を、樹脂を用いて、気体等の漏れがない様に接合成型した後、複合中空糸束の両端部を切断することにより、各々の中空糸の内孔部を開口させた。この様にして有効長 = 10 cm、有効内表面積 = 240 cm<sup>2</sup> の、極めて小型の複合中空糸型人工肺を試作した。

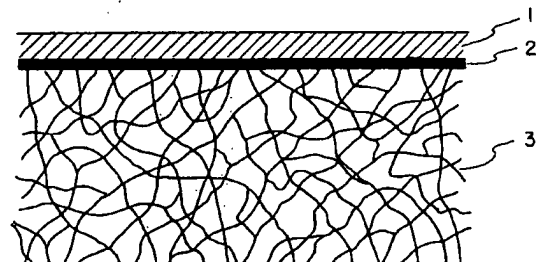
この様な複合中空糸型人工肺の、中空糸内面側に、新鮮な牛血を、230 ml/min の流量で通過させ、一方、中空糸の外表面に、ポリカーボネート製容器の酸素ガス入り口より導入した酸素ガスを、230 ml/min の流量で通過させ、複合中空糸膜を介して、酸素ガスの交換を行わしめた。ガス交換時間は 24 時間であつた。

この時の、牛血中への酸素ガス移動量は、ガス交換開始後 15 分の時点で 63 ml/min・m<sup>2</sup>、24 時間後で 58 ml/min・m<sup>2</sup> と実測され、極めて大きな酸素ガス透過速度が、長時間安定に維持された。

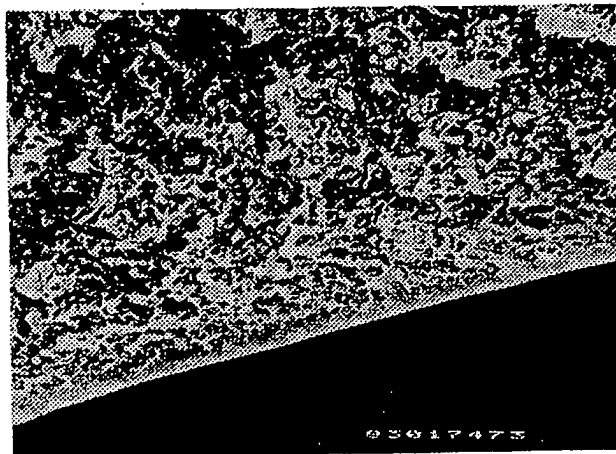
また、この間に血液中の血漿成分や水分が中空糸外表面へ浸出してくるといった問題もなく、終了後の返血時にも中空糸の詰りは認められなかつ

(49)

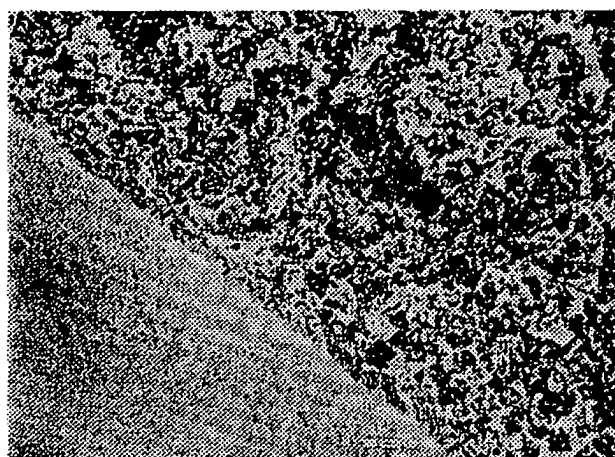
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

